Über die Kondensation des Phenoxyacetaldehyds mit Benzaldehyd, Furfurol und Acetaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Leopold Bachner
aus Bismarkhütte.

Rostock,
H. Winterberg's Buchdruckerei
1903.

Referent: Prof. Dr. Stoermer.

Seinem lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet vom

Verfasser.

In den Mechanismus der bei der Condensation verlaufenden Reaktionen hat man Einblick bekommen, seitdem Kekulé[1] die früher als Acraldehyd bezeichnete bezw. als Aldehydaether $(C_2H_3)_2O$ angesprochene Verbindung, welche unter Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid aus dem Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$CH_3 . CHO \boxed{O + H_2} CH . CHO = CH_3 . CH . CH . CHO + H_2O$$

entsteht, als Crotonaldehyd erkannt und Würtz[2] dargethan hat, dass 2 Mol. Acetaldehyd unter dem Einfluss verdünnter Salzsäure zunächst zu Aldol d. h. β-Oxybutyraldehyd zusammen treten.

$$CH_3 . COH + CH_3 . CHO = CH_3 . CHOH . CH_2 . CHO$$

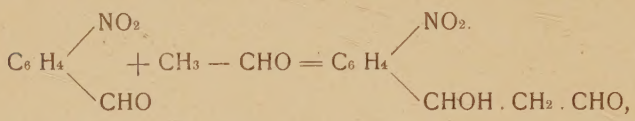
Dieses Aldol geht dann unter Abspaltung von Wasser leicht in den Crotonaldehyd über. Dadurch wurde auch klar, in welcher Weise die Bildung des Zimmtaldehyds verlief, den Chiozza[3] im Jahre 1852 aus Benzaldehyd und Acetaldehyd dargestellt hatte.

$$C_6H_5 . CH \boxed{O + H_2} CH . CHO = C_6H_5 . CH : CH . CHO + H_2O$$

Es scheint, dass zunächst stets eine aldolartige Condensation eintritt, da es in einigen Fällen auch gelungen ist, ein derartiges Produkt zu isoliren. Z. B. erhielt Baeyer[4] und Drewsen durch Einwirkung

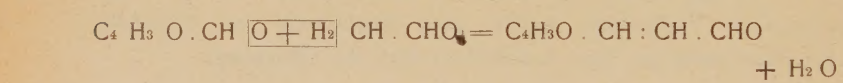
[1]) Ber. 2. 365 1872.
[2]) Ber. 5. 326, Ber. 2. 448 (1872).
[3]) Annal. 97 p. 350.
[4]) Ber. 16. 2205 (1883).

von Acetaldehyd auf o-Nitrobenzaldehyd den o-nitromilchsäurealdehyd



der erst durch wasserentziehende Mittel in den Nitrozimmtaldehyd übergeht.

Die aldolartigen Condensationsprodukte gelingt es jedoch nicht mmer zu isoliren, da die Wasserabspaltung oft schon sofort in wässriger Lösung vor sich geht. Dies ist z. B. bei der Synthese des Furfuracroleïns aus Furfurol und Acetaldehyd der Fall.



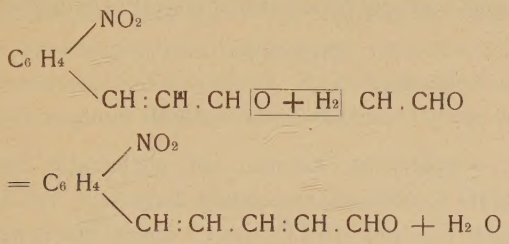
Eine Anzahl von Körpern condensiren sich unter Austritt von Wasser ohne Mitwirkung eines Condensationsmittels. Doch in der Mehrzahl der Fälle wird man sich derselben bedienen müssen, wobei besonders Säuren und Alkalien in betracht kommen.

Die Einwirkung von Alkalien auf Gemische von Aldehyden und Ketonen unterscheidet sich in nichts von der anderer condensirender Agentien. Die erste Beobachtung in dieser Beziehung machte Heinz[5] er fand nämlich, dass sich Aceton in Berührung mit 19%iger Kalilauge in Mesityloxyd und Phoron umwandelt. Schmidt und Claisen[6] wandten eine 10%ige Natronlauge ebenfalls mit Erfolg an. So condensirte Schmidt Aceton mit Benzaldehyd und Furfurol. Diese Versuche sind von Claisen wiederholt und die Reaktionsprodukte genauer erkannt worden. Auch Peine[7] bediente sich desselben Mittels zur Herstellung des Zimmtaldehyds aus Benzaldehyd und Acetaldehyd.

Die Fähigkeit der einfachen Aldehyde und Ketone, sich zu condensiren, scheint sich in vollem Masse auch auf die aromatischen

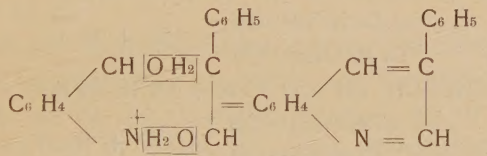
[5]) Ber. 14. 2471 (1881)
[6]) Ber. 13. 2342 (1880)
[7]) Ber. 17. 2117 (1884)

Aldehyde und Ketone mit aliphatischer Seitenkette zu erstrecken. So wurde von Einhorn[8] das Ortonitrociannamylacroleïn aus o-Nitrozimmtaldehyd und Acetaldehyd nach folgende Formel:



erhalten.

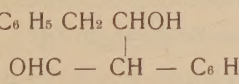
Nach Friedlaender[9] vereinigt sich Phenylacetaldehyd und Amidobenzaldehyd auf Zusatz von wenig Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung zu β-Phenylchinolin



Von Interesse ist auch die Bildung des Phenylnaphtalins, das von Zincke[10] aus dem Phenylacetaldehyd synthetisch erhalten wurde, insofern, als hier direkt daraus eine ringförmige Verbindung entsteht.

Der Verlauf der Condensation ist wahrscheinlich folgender:

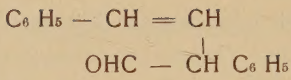
Zunächst vereinigen sich 2 Mol. des Phenylacetaldehyds zu 1 Mol. Aldol von der Formel:



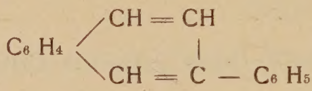
Dieses Aldol verliert dann 1 Mol. H_2O und geht dabei in einen ungesättigten Aldehyd, den Diphenylisocrotonaldehyd über

---

[8]) Ber. 17. 2026 (1884).
[9]) Ber. 16. 1836 (1883).
[10]) Ann. 240. 138 (1887).



Dieser geht dann durch weitere Wasserabspaltung in Phenylnaphtalin über.



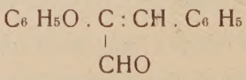
Auch von aromatischen Ketonen mit aliphatische Seitenkette werden eine Anzahl Condensationsprodukte dargestellt, von denen ich als Beispiel das von Claisen und Ponder[11] sowohl aus Benzalaceton und Furfurol als auch aus Furfuraceton und Benzaldehyd gewonnene Benzalfurfuralceton anführe.

Es entsteht nach folgender Formel:

I. $$C_6H_5CH : CH\,CO\,CH_3 + CHO\,.\,C_4H_3O = \left.\begin{matrix} C_6H_5CH : CH \\ C_4H_3OCH : CH \end{matrix}\right> CO + H_2O$$

II. $$C_4H_3OCH : CH\,.\,CO\,.\,CH_3 + OCH\,.\,C_6H_5 = \left.\begin{matrix} C_4H_3OCH : CH \\ C_6H_5CH : CH \end{matrix}\right> CO + H_2O$$

In analoger Weise, wie Wehln[12] vor kurzem im hiesigen Institut Phenoxyaceton mit Aldehyden condensirte, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer den Phenoxylacetaldehyd mit verschiedenen Aldehyden zu condensiren versucht und zwar zunächst mit Benzaldehyd, wobei die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe mit dem Sauerstoffatom des Benzaldehyds als Wasser austraten. Es entstand demnach ein Reaktionsprodukt, dem die Formel:

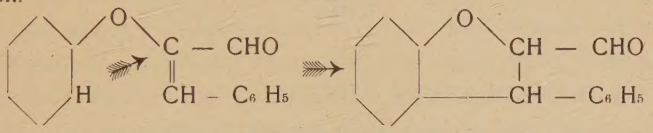


zukam.

[11]) Ber. 17. R. 286 (1884) Ann. 223 (137—149) (1884.)

[12]) Dissert. Rostock 1903. Ber. 35. III. 3550. (1902.)

Diesen Phenoxyzimmtaldehyd charakterisirte ich durch verschiedene Derivate und bewies seine Constitution, indem ich durch Oxydation desselben die α-Phenoxyzimmtsäure erhielt die bereits von Oglialoro[13] und Bakunin[14] dargestellt worden war. Durch Erhitzen des Phenoxylzimmtaldehyds mit verdünnter Schwefelsäure im eingeschmolzenen Rohre sollte ein Ringschluss durch eine Wasserstoffwanderung zustande kommen, wie es folgende Formen veranschaulichen mögen.

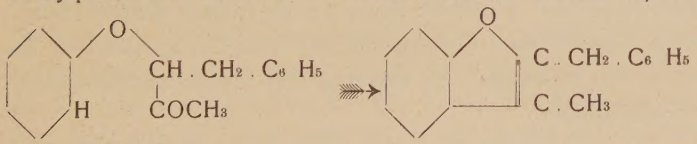


Es war mir jedoch nicht möglich, den entstandenen Körper zu charakterisiren.

Ich reduzirte nun den Phenoxylzimmtaldehyd, wodurch die ungesättigte Verbindung in den gesättigten Phenoxyhydrozimmtaldehyd übergeführt wurde.

Die erhalten gebliebene Aldehydgruppe kenntzeichnete ich als solche durch die Darstellung des Oxims und Semicarbazons und vor Allem durch die bei der Oxydation erhaltene bei 69° schmelzende Säure, die sich mit der bereits bekannten Phenoxyhydrozimmtsäure als identisch erwies.

Analog den Versuchen des Herrn Wehln[15], dem es gelang, das Benzylphenacetol zu einem Cumaronderivat zu condensiren,



wollte auch ich dasselbe Ziel mit dem Phenoxylhydrozimmtaldehyd erreichen. Die von Wehln zur Condensation mit so gutem Erfolge angewandte gekühlte concentrirte Schwefelsäure wirkte auf den Aldehyd nur verharzend. Es wurde eine 33%ige Chlorzinkeisessiglösung verwendet, jedoch gelang es auch in diesem Falle nicht, eine Condensation zum Benzylcumaron herbeizuführen.

---

[13]) Ber. 13. 876 (1880). [14]) Centralbl. 1900. II. 1278.

[15]) Ber. 35. III. 3550 (1902). Dissert. Rostock 1903.

Versuche den Phenoxylacetaldehyd mit Salicylaldehyd zu condensiren, waren erfolglos. Besser ging dies mit dem Acetaldehyd, wonach ich ein Condensationsprodukt erhielt, für dessen Bildung zwei Möglichkeiten in Betracht kommen.

I. $C_6H_5OCH_2.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5O.C:CH.CH_3 + H_2O$ (CHO)

oder

$C_6H_5O\,CH_2.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5O.CH_2.CH:CH.CHO + H_2O$

So hatte ich einen α oder γ Phenoxycrotonaldehyd vor mir.

Nach Analogie der von Wehln angestellten Versuche durch Condensation des Phenacetols mit Aldehyden, bei denen er bewies, dass immer nur die Methylen- und nicht die Methyl-Gruppe bei der Condensation sich beteiligt, lag auch bei mir die Wahrscheinlichkeit vor, dass die beiden Wasserstoff-Atom der Methylengruppe, die durch die benachbarte Phenoxylgruppe besonders reaktionsfähig geworden zu sein scheint, mit dem Sauerstoff-Atom des Acetaldehyds als Wasser austraten und so der α Phenoxycrotonaldehyd nach Formel I. entstand. Die Oxydation desselben führte zu der entsprechenden Säure. Schliesslich liess ich noch Furfurol auf den Phenoxylacetaldehyd in analoger Weise einwirken. Es entstand das Phenoxyfurfuracrolein von der Constitution

$C_6H_5O.C:CH.C_4H_3O$ (CHO)

das durch Oxydation die α-Phenoxyfurfuracrylsäure von der Formel:

$C_6H_5OC = CH - C_4H_3O$ (COOH)

lieferte.

Da die Erfolge, die entsprechende Benzalverbindung zum Ringschlusse zu bringen, negativ verliefen, so war mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Condensation eines Aldehydes, mit der leicht empfindlichen Furfurolgruppe ebenfalls zu keinem Resultate führen würde. Ich unterliess daher diese Condensation, versuchte vielmehr aus der Phenoxylfurfuracrylsäure durch Kohlensäureabspaltung eine Aethylenverbindung zu erhalten, die ihrer Natur nach ein Styrol darstellt. Durch Einwirkung verschiedener Phenole auf Phenylpropiolsäureester hatten Ruhemann und Beddow[16] die β-Phenoxy-, Kresoxy- und Naphtoxyzimmtsäuren dargestellt, aus denen durch Kohlensäure-Abspaltung die β-Phenoxy-, Kresoxy-, und Naphtoxystyrole hervorgingen. Auf gleiche Weise hatte Herr Kippe aus der Phenoxyzimmtsäure hier das α-Phenoxystyrol gewonnen. Nach verschiedenen Versuchen es auch mir, durch vorsichtiges Erhitzen und gleichzeitige Destillation der Phenoxyfurfuracrylsäure das Phenoxyfurfuraethylen zu erhalten.

Die Ausbeute von Phenoxyfurfuraethylen, dem die Formel

$$C_6 H_5 OCH : CH . C_4 H_3 O$$

zukommt, betrug im günstigsten Falle 10% der Theorie.

Da zu diesen Versuchen so grosse Mengen von Säuren nötig waren, wie ich sie durch Oxydation des Acroleïns kaum erreichen konnte, stellte ich dieselbe lieber durch Verseifung ihres Esters dar. Den Phenoxyfurfuracrylsäureaethylester erhielt ich, indem ich metallisches Natrium, in Drahtform, auf ein Gemisch von molekulären Mengen Furfurol und Phenoxyessigsäureaethylester in aetherischer Lösung einwirken liess, wie ich im experimentellen Teile noch ausführlicher berichte. Da die Ausbeute des Esters 40—50% betrug und durch die Verseifung 75% Ausbeute an Säure erzielt wurde so war ich auf diese Weise im Stande, obige Versuche, die Darstellung des Phenoxyfurfuraethylens mit Erfolg durchzuführen.

---

[16]) Centralbl. II. 630. (1900).

Experimenteller Teil.

Phenoxylacetaldehyd
$C_6 H_5 OCH_2 CH (OH)_2$.

Dieser Aldehyd wurde dargestellt durch Verseifen des Phenoxylacetals mit Wasser, dem verdünnte Schwefelsäure zugefügt war. Das Acetal selbst entsteht nach Autenrieth[17] aus molekularen Mengen Chloracetal und Phenolnatrium, deren Gemisch 48 Stunden im eingeschmolzenen Rohre auf 160° C. erhitzt wird, wobei die Umsetzung unter Ausscheidung von Chlornatrium von statten geht.

Das reine Acetal, das bei 254--56° C. überging wurde dann verseift. Mit Wasserdämpfen ging der Aldehyd über, der in der mit Eis gekühlten Vorlage sich crystallinisch ausschied. Da der Aldehyd in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so empfiehlt es sich, das Destillat mehrmals auszuäthern. Ich erhielt so 33% der theoretischen Ausbeute.

Phenoxylzimmtaldehyd
$$C_6 H_5 OC(CHO) : CH . C_6 H_5$$

3 gr des in wenig Wasser gelösten Phenoxylacetaldehyds und 2 gr frisch destillirter Benzaldehyd wurden mit 1 L. Wasser gut durchgeschüttelt und der getrübten Mischung 3 gr 10% Natronlauge als Condensationsmittel hinzugefügt. Die Trübung verstärkte sich, bis die Flüssigkeit ein milchartiges Aussehen annahm. Unter öfterem Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich nach einigen

---

[17]) Ber. 24 p. 150 (1891).

Stunden ein gelbes Öl ab. Nachdem ich die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt hatte, setzte sich das Oel vollständig auf dem Boden des Kolbens ab und die Flüssigkeit wurde klar. Es wurde nun der Kolbeninhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten milchiggetrübten Teile des Destillats enthielten Benzaldehyd. Sobald die übergehende Flüssigkeit klar wurde, gingen einzelne Öltröpfchen über, die schon in der Vorlage krystallisirten.

Da das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig war, stellte ich die Destillation ein und schüttelte den Kolbeninhalt mit Äther aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelbes Öl, das bald krystallinisch erstarrte.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirte der Aldehyd in gelben Nadeln, die bei 65° C. schmolzen. Er löste sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Wasser. Kaliumpermanganat-Lösung wie Bromwasser wurden sofort entfärbt, doch gelang es nicht ein reines Bromadditionsprodukt zu isoliren. Ferner reduzirte der Aldehyd sowohl Fehlingsche Lösung, wie auch ammoniakalische Silbernitrallösung. Der Condensationsvorgang lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$C_6H_5OC\underset{\displaystyle CHO}{|}\boxed{H_2 + O}CHC_6H_5 = C_6H_5OC:CH.C_6H_5 \quad \underset{\displaystyle CHO}{|} + H_2O$$

Zur Charakterisirung des Aldehyds stellte ich das Phenylhydrazon, Oxim, Semicarbazon dar.

Die Analyse ergab, dass der Aldehyd ohne Wasser krystallisirte.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0.2645 Substanz lieferten 0,7743 CO_2 und 0,1182 H_2O.

Berechnet: C 80,35 %	Berechnet: H 5,30
Gefunden: C 79,86 %	Gefunden: H 5,00

Phenoxylzimmtaldehydphenylhydrazon

$$C_6H_5OC:CH.C_6H_5$$
$$\underset{\displaystyle CH:N.NH.C_6H_5}{|}$$

Diese Verbindung bildete sich, wenn molekulare Mengen des Aldehydes und freien Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung auf

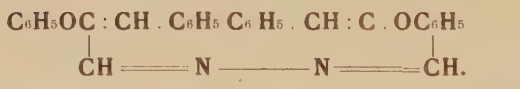
einander einwirkten. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, fielen beim Erkalten aus dem Gemisch nadelförmige gelbe Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schied sich das Hydrazon in gelben Krystallbüscheln aus, die sich an der Luft dunkelgelb bis braun färbten. Die Verbindung schmilzt bei 155° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, vollständig unlöslich in Wasser.

Stickstoffbsetimmung:

0,1906 Substanz ergaben bei 760 mm. Druck und 10° C. 14,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,85 %	N = 9,1 %

Phenoxyzimmtaldazin



50%iges Hydrazinhydrat wurden zu der alkoholischen Lösung des Aldehydes hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Reaktion eintrat Es schied sich ein schweres gelbes Oel aus, dass beim Erkalten erstarrte. Dasselbe wurde abgesaugt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus dem das Azid in kleinen gelben Nadeln ausfiel, die einen Schmelzpunkt von 179° C zeigten. Es konnte sowohl das Hydrazon, wie das Azid entstanden sein. Die Stickstoffbestimmung dieses Körpers zeigte jedoch, dass zwei Aldehydreste in das Hydrazin eingetreten waren, somit das Phenoxylzimmtaldazin entstanden war.

Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet N:	Gefunden:
N = 6,25 %	6,12 %

0,2173 Substanz ergaben bei 764 mm. Druck und 13° C. 11,2 ccm. Stickstoff.

Phenoxylzimmtaldoxim

$$C_6H_5O\,C : CH\,.\,C_6H_5$$
$$|$$
$$CH : N\,.\,OH.$$

Das Oxim wurde erhalten durch die Einwirkung berechneter Mengen freien Hydroxylamins auf den Phenoxylzimmtaldehyd.

Die wässerige, mit Natriumcarbonat neutralisirte Hydroxylaminlösung wurde in die heisse Aldehydlösung filtrirt. Es schied sich ein Oel ab, das bald erstarrte. Dasselbe löste sich leicht in Alkohol, aus welchem auf Zusatz von Wasser gelblich weisse Nadeln ausfielen, die bei 144° C. schmolzen. Von Alkohol, Aether und Petrolaether wurde das Oxim leicht gelöst.

Stickstoffbestimmung:

0,186 Substanz ergaben bei 764 mm. und 15 % C. 9 ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,85 %	5,70 %

Phenoxylzimmtaldehydsemicarbazon

$$C_6H_5OC : CH\,.\,C_6H_5$$
$$|$$
$$CH : N\,.\,NH\,.\,CO\,NH_2$$

Zur weiteren Charakterisirung des Phenoxylzymmtaldehyds wurde das Semicarbazon dargestellt.

Ueberschüssiges Semicarbazidchlorhydrat wurde mit Natriumacetat versetzt und zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Aldehyds hinzugegeben.

Beim Mischen der beiden Flüssigkeiten trat eine starke milchige Trübung ein. Nach kurzem Kochen fielen beim Abkühlen der Flüssigkeit voluminöse, weisse Flocken aus, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren liessen. Ich erhielt so das reine Semicarbazon in kleinen gelblichen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 184° C.

0,1186 Substanz ergaben bei 762 mm. Druck und 15° C. 15 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,73 %	N = 14,85 %

α-Phenoxyzimmtsäure

$$C_6H_5OC:CH.C_6H_5$$
$$|$$
$$COOH$$

Zur Bestätigung der Annahme, dass Phenoxyzimmtaldehyd vorlag, habe ich ihn mit Silberoxyd zur bekannten Phenoxyzimmtsäure oxydiert.

3 gr. Phenoxylzimmtaldehyd, den ich in 250 ccm. Wasser suspendirte, wurden mit einem Ueberschuss von frischgefälltem Silberoxyd 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch des Aldehyds verschwunden war. Die heisse Lösung versetzte ich mit Salzsäure und filtrirte sie von dem ausgeschiedenen Chlorsilber und überschüssigem Silber ab.

Beim Erkalten fiel im Filtrat ein weisser, flockiger Niederschlag aus, den ich in Äther aufnahm. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben grosse nadelförmige Krystalle, die eine Säure darstellten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhielt ich lange weisse glänzende Nadeln vom Schmelzp. 181° C. Diese Säure erwies sich als identisch mit der Phenoxyzimmtsäure, die zuerst von Oglialoro durch Erhitzen von Phenoxylessigsaurem Natrium, Benzaldehyd, und Essigsäureanhydrid auf 150--160° C. dargestellt worden ist.

Vandevelde[18] und Bakunin[19] haben sich ebenfalls mit der Untersuchung dieser Säure beschäftigt, wobei Vandevelde für den Schmelzp. der Säure 121° C. angab. Die Untersuchungen von Bakunin haben jedoch ergeben, dass die angegebene Phenoxyzimmtsäure nichts als ein Gemisch von Säuren und die angeblichen Derivate, Derivate der oxyzimmtsäure sind, deren Schmelzp. er bei 181° C. feststellte.

In neuester Zeit ist diese Säure im hiesigen Laboratorium von Wehln[20] durch Oxydation des Benzalphenacetols mittels unterchlorigsauren Natriums dargestellt worden.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3062 Substanz ergaben 0.8386 Kohlensr. und 0,142 Wasser.

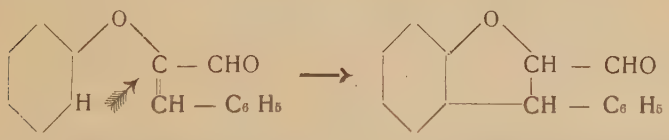
---

[18]) Centralbl. 1897, I. 1120.
[19]) Centralbl. 1900. II. 1278.
[20]) Dissert. Rostock 1903. Ber. 35. III. 3550. (1902.)

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	C = 74,73 %
H = 5,00 %	H = 5,19 %

Versuche zur Darstellung des 2 Phenylhydrocumarons.

Da bekannt ist, dass durch Erhitzen ungesättigter Verbindungen mit verdünnter Schwefelsäure häufig Umlagerungen unter Ringschluss eintreten, so habe ich den Phenoxyzimmtaldehyd diesem Versuche unterworfen, mit der Absicht so zu dem Aldehyd des 2-Phenylhydrocumarons zu gelangen:



Zu diesem Zwecke erhitzte ich 3 Gr. Phenoxyzimmtaldehyd mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Schiessrohr auf 110--120° C. Es bildeten sich in geringer Menge schöne weisse Nadeln, während der grösste Theil verharzte und schwarze zähe Massen bildete. Die verschiedenen Versuche, bei verschiedener Temperatur und Concentration der Schwefelsäure bessere Ausbeuten zu erreichen waren erfolglos. Die erhaltenen Krystalle liessen sich aus Wasser umkrystallisiren und waren in NaOH löslich. Sie zeigten den Schmelzp. von 121° C. und waren daher wohl Benzoësäure.

Phenoxylhydrozimmtaldehyd.

$$C_6H_5O.\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}.CH_2.C_6H_5$$

Phenoxylzimmtaldehyd wurde in alkoholischer Lösung schwach angesäuert und dazu im Ueberschuss Natriumamalgam allmählich unter stetem Schütteln eingetragen. Die Flüssigkeit, durch tropfen-

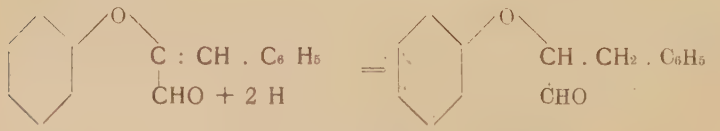
weisen Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer gehalten, musste gleichzeitig gekühlt werden. Das Ganze wurde dann in Wasser gegossen, wobei ein gelbes schweres Oel ausfiel. Dasselbe nahm ich in Aether auf, trocknete über Chlorcalcium, destillirte den Aether ab und unterwarf das übrigbleibende Oel einer fraktionirten Destillation im Vacuum unter vermindertem Druck.

Zwischen 120--140° C. destillirte eine geringe Menge eines leichtflüssigen Oeles, während der Hauptantheil zwischen 160--170° überging Dieser wurde nochmals der Destillation unterworfen, die bei 25 mm. und 165--168° C. ein helles, lichtbrechendes Oel lieferte, das in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}\ H_{14}\ O_2$, die Verbindung enthielt also 2 H-Atome mehr, als der angewandte Aldehyd

Die Wasserstoffatome konnten sowohl an die ungesättigten C-Atome getreten sein, oder die Aldehydgruppe in die eines primären Alkohols umgewandelt haben.

Die Aldehydnatur des Körpers liess sich schon dadurch erkennen, dass Fehlingsche-, wie Ammoniak-Silbernitrat-Lösung reduziert wurden Ich charakterisirte ferner die Verbindung, indem ich das Oxim, Semicarbazon und die zugehörige Säure darstellte. Durch die Reduktion mit Natriumamalgam erhielt ich also denPhenoxyhydrozimmtaldehyd nach folgender Formel:



Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3286 g. ergaben 0,958 CO_2 und 0,1879 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,67 %	C = 79,53 %
H = 6,24 %	H = 6,40 %

Phenoxylhydrozimmtaldoxim

$$C_6H_5O\,CH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5$$
$$|$$
$$CH : NOH.$$

Phenoxylhydrozimmtaldehyd wurde in alkoholischer Lösung mit dem in etwas mehr als molekularer Menge in Wasser gelösten und durch Na_2CO_3 genau neutralisirten salzs. Hydroxylamin zusammengebracht. Nach kurzer Zeit schied sich das Oxim, in Form feiner Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden konnten. Das Oxim schmilzt bei 153° C.

Stickstoffbestimmung:

0,201 Substanz ergaben bei 766 mm. Druck und 21° C. 8,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,81 %	N = 5,58 %

Phenoxylhydrozimmtaldehydsemicarbazon

$$C_6H_5O\,CH\,.\,CH_2\,C_6H_5$$
$$|$$
$$CH : N\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH_2$$

Auch diese Verbindung entsteht in analoger Weise, wie das Phenoxyzimmtaldehydsemicarbazon. Es empfiehlt sich jedoch die Aldehydlösung mit der salzsauren Semicarbazid-Lösung, der ein Ueberschuss von essigs. Natrium zugefügt ist, am Rückflusskühler zum Sieden zu erhitzen. Das sich beim Abkühlen ausscheidende Semicarbazon wird aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in Form von weissen Nadeln, vom Schmelzp. 143° C, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1548 Substanz ergaben bei 760 mm. Druck und 20° C. 14,0 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,63 %	N = 14,78 %

Phenoxylhydrozimmtsäure

$$C_6H_5\,OCH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5$$
$$|$$
$$COOH$$

Die Oxydation des Phenoxyhydrozimmtaldehyds ergab die entsprechende Säure.

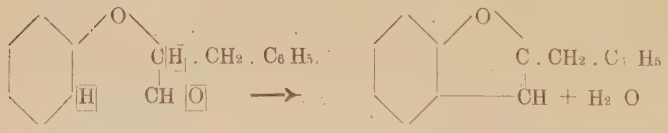
3 g des frisch destillirten Aldehyds wurden in 250 Gr. Wasser suspendirt und mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Silberoxyd mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Daraufhin wurde die heisse Lösung mit Salzsäure versetzt und filtrirt. In dem Filtrate fielen beim Erkalten weisse Flocken aus, die aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirten und den Schmelzp. von 69° C zeigten. Dieser Körper stellte eine Säure dar, die identisch war mit der Phenoxyhydrozimmtsäure die Vandevelde[21] durch Reduktion der Phenoxyzimmtsäure erhielt und die nach seinen Angaben bei 81° C. schmilzt. Bakunin hat die Säure jedoch rein dargestellt und den Schmelzpunkt bei 69° C. bestimmt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,295 g. Substanz lieferten 0,8017 g. CO_2 und 0,158 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,38 %	C = 74,13 %
H = 5,78 %	H = 5,99 %

Versuche den Phenoxylhydrozimmtaldehyd zu einem Benzylcumaron zu condensiren



Wie obige Formeln zeigen, ist es möglich, dass aus dem Phenoxyhydrozimmtaldehyd durch Wasseraustritt ein Benzylcumaron entstehen kann. Obwohl ich den Aldehyd der Einwirkung der verschiedensten Condensationsmittel, wie concentrirte Schwefelsäure Zinkchlorid Essigsäuranhydrid unterwarf, gelang es mir nicht, dies Ziel zu erreichen. 33% Chlorzink-Eisessiglösung, ein für diese Zwecke besonders geeignetes Mittel, führte ebenfalls den Ringschluss nicht herbei. Auch der Versuch, den Aldehyd in eine stark gekühlte concent Schwefelsäure einzutragen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, sondern wirkte nur polymerisirend und verharzend auf den Aldehyd,

[21]) Centralbl. 1897. I. 1120.

Phenoxycrotonaldehyd

$$C_6H_5OC:CH.CH_3$$
$$\quad | $$
$$CHO$$

oder

$$C_6H_5OCH_2.CH:CH.CHO$$

Diese Verbindung erhielt ich analog der Darstellung des Phenoxyzimmtaldehyds. 3 g Phenoxylacetaldehyd wurden in 1 Liter Wasser gelöst, dazu ein Ueberschuss von Acetaldehyd und 3 g 10%oige Natronlauge gegeben. Infolge der grossen Flüchigkeit des Acetaldehyds musste die Flüssigkeit stark gekühlt werden Auf Zusatz der Natronlauge trat eine starke milchige Trübung ein Ich liess nun die Mischung unter öfterem Schütteln cr. 24 Stunden stehen, in welcher Zeit sich das Reaktionsprodukt in Form gelber Oeltropfen am Boden des Kolbens abgesetzt hatte. Nach dem Ansäuern leitete ich in die Flüssigkeit einen Dampfstrom, um den gebildeten Aldehyd überzutreiben. Die ersten milchig getrübten Teile des Destillats enthalten den überschüssigen Acetaldehyd. Sobald der Geruch desselben verschwunden war, die übergehende Flüssigkeit klarer wurde und einzelne gelbe Oeltropfchen mit sich führte, fing ich das Destillat gesondert auf. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel, das durch wiederholtes Fraktioniren im Vacuum als farbloses Oel erhalten wurde, dessen Siedepunkt bei 20 mm zwischen 115—117° liegt. Das Oel zeigte Aldehydcharakter, indem es Fehlingsche Lösung und Silber reduzirte. Es bildeten sich bei dieser Condensation eine Menge harziger Nebenprodukte, die die Ausbeute an Aldehyd verringerten, so dass dieselbe nur 15% betrug. Die Bildung des Aldehyds kann nach foldenden Formeln verlaufen.

I. $$C_6H_5O.C\boxed{H_2+O}CH.CH_3 \longrightarrow C_6H_5O.C:CH.CH_3 + H_2O$$
$$\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$CHO \qquad\qquad\qquad\qquad CHO$$

und

II. $$C_6H_5OCH_2.CHO + CH_3.CHO =$$
$$= C_6H_5OCH_2CH:CH.CHO + H_2O$$

Demnach entstand ein α oder γ Phenoxycrotonaldehyd. Wehln bewies durch die Darstellung des Benzalphenacetols aus Phenacetol und Benzaldehyd, dass die Methylengruppe durch die benachbarte Phenoxylgruppe so reaktionsfähig geworden zu sein scheint, dass dieselbe bei der Condensation in jedem Falle bevorzugt wird. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch bei mir die Condensation nach Formel I. verlief und so eine α Verbindung entstand.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2666 Substanz lieferten 0,7198 Kohlensäure und 0,1520 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,07 %	C = 73,76 %
H = 6,17 %	H = 6,43 %

Phenoxycrotonaldehyd-semicarbazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5O\,C:CH.CH_3 \\ \quad\quad\;\;| \\ \quad\quad\; CH:N.NH:CO.NH_2 \end{array}$$

oder:

$$C_6H_5O\,CH_2\,CH:CH.CH:N.NH,CO.NH_2$$

Etwas mehr als die berechnete Menge salsaures Semicarbazid wurde in wässriger Lösung mit einem Ueberschusse von essigs. Natrium versetzt und zu einer concentrirten alkohol. Lösung des Aldehydes hinzugegeben. Hierauf wurde das Gemisch einige Minuten über freier Flamme gekocht. Aus der milchig getrübten Flüssigkeit fielen beim Erkalten weisse Flocken aus, die ich zwecks Umkrystallisirens in heissem Wasser löste, aus welchem das Semicarbazon in weissen glänzenden Nadeln sich abschied. Es schmilzt bei 140° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1200 Substanz ergaben bei 760 mm. Druck und 19° C. 21 ccm. Stickstoff.

---

[22]) Dissertation, Rostock, 1903.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,81 %	N = 20,12 %

Phenoxycrotonsäure

$C_6H_5OC : CH . CH_3$

$COOH.$

oder

$C_6H_5O . CH_2 . CH : CH . COOH.$

Nach dem schon früher beschriebenen Verfahren gelang es auch hier durch die Oxydation mit frisch gefälltem Silberoxyd den Crotonaldehyd in die entsprechende Säure überzuführen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Säure in grossen, derben, farblosen Krystallen, die den Schmelzp. von 99--100° C zeigten.

Hier konnte wiederum die α oder γ Verbindung entstehen; dieselbe ist daher mit der von Autenrieth[23] dargestellten β Phenoxycrotonsäure, die bei 149--150° C. schmilzt, nicht identisch. Ruhemann und Wragg[24] haben ebenfalls die β Phenoxycrotonsäure dargestellt, geben jedoch den Schmelzpunkt mit 155° C an.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1682 Substanz lieferten 0,413 Kohlensäure und 0,1205 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,41 %	C = 67,04 %
H = 8,33 %	H = 8,00 %

Natriumsalz der Phenoxycrotonsäure

$C_6H_5O . C : CH . CH_3$

$COONa , H_2O$

oder:

$C_6H_5O . CH_2 . CH : CH . COONa , H_2O$

In eine verdünnte Natriumcarbonatlösung trug ich so lange die Säure in kleinen Portionen ein, bis eine genau neutrale Reaktion erreicht war.

[23]) Annal. 254. 240. (1889).

[24]) Centralbl. 1901. II. 1052.

Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit, krystallisirte das Natriumsalz in langen, farblosen Nadeln. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol vollständig unlöslich.

Das Natriumsalz der Phenoxycrotonsäure crystallisirt mit 1 Molekül Wasser.

0,2090 g. des Salzes, im Trockenschrank auf 115--120° C. erhitzt, verloren 0,0180 g. Wasser. 0,2090 g. des Salzes gaben 0,0695 Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,25 %	H_2O = 8,61 %
Na = 10,55 %	Na = 10,78 %

Calciumsalz der α oder γ Phenoxycrotonsäure

$$\left[C_6H_5O.\underset{\displaystyle COO}{\underset{|}{C}}:CH.CH_3 \right]_2 Ca, 2\,H_2O.$$

$$[C_6H_5O.CH_2\,CH:CH.COO]_2\,Ca,\,2\,H_2O$$

Das phenoxycrotonsaure Calcium gewann ich analog der beim Natriumsalz beschriebenen Darstellung. Die Calciumverbindung löste sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol.

Aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Calciumsalz in weissen sternförmigen Krystallen. Dasselbe krystallisirte mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,255 g. des Salzes, im Trockenschrank auf 115--120° erhitzt, verloren 0,0208 g. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,37 %	H_2O = 8,15 %

α Phenoxylfurfuracroleïn

$$C_6H_5O.\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}:CH.C_4H_3O$$

wird erhalten, wenn man analoger Weise vom Phenoxylacetaldehyd ausgeht und diesen mit Furfurol condensirt. Die Entstehung des Phenoxylfurfuracroleïns wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5OC\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{H_2}} + O\,|\,CH.C_4H_3O = C_6H_5OC:CH.C_4H_3O + H_2O$$

Als Condensationsmittel wandte ich auch hier 10%ige Natronlauge an Auf Zusatz derselben zu dem Gemisch des Phenoxylacetaldehyds mit frisch destillirtem Furfurol trat eine milchige Trübung ein, die nach einigen Stunden sich bräunlich färbte. Am Boden des Kolbens hatte sich nach ca. 24 Stunden eine gelblich braune harzige Masse abgesetzt.

Zur Gewinnung des reinen Aldehyds leitete ich einen Dampfstrom in die Flüssigkeit, und es zeigte sich, dass der neugebildete Aldehyd mit Wasserdämpfen leicht flüchtig war.

In der mit Eis gekühlten Vorlage krystallisirten aus dem trüben Destillat lange weisse Nadeln, die den Schmelzp. 73° C. zeigten und das Phenoxyfurfuracroleïn vorstellten.

Da dasselbe in Wasser nicht ganz unlöslich war, wurde das Destillat zur vollständigen Abscheidung des Aldehyds mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert, der Aether abgehoben, der grösste Teil abdestillirt und der Rest in einer Krystallisationsschale verdunstet. Als Rückstand hinterblieb das Acroleïn, das ich aus Wasser umkrystallisirte und analysenrein erhielt. Das Phenoxyfurfuracrolein zeigt das allgemeine Verhalten der Aldehyde, reduzirt daher Fehling'sche und Silberlösung.

Die Ausbeute war sehr gering, da bei der Condensation eine Menge harziger Produkte entstanden. Von diesem Aldehyd stellte ich ebenfalls charakteristische Verbindungen dar, so das Oxim, Phenylhydrazon und Semicarbazon, die sich als schön krystallisirte Körper erhalten liessen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1825 g. Substanz lieferten 0,4872 Kohlensäure und 0,0778 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,88 %	C = 72,82 %
H = 4,70 %	H = 4,77 %

Oxim des Phenoxylfurfuracroleïns

$$C_6H_5OC : CH . C_4H_3O$$
$$|$$
$$CH : NOH$$

Diese Verbindung liess sich nicht nach der allgemeinen und in der Arbeit bereits mehrfach angewandten Bildungsweise aus salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat erhalten.

1 Mol. Phenoxylfurfuracroleïn wurde in wenig Alkohol gelöst und in Eis gekühlt. Diese alkoholische Lösung wurde nun nacheinnander mit einer gleichfalls stark abgekühlten Lösung von 1½ Mol salzs. Hydroxylamins und 9 Mol. KOH versetzt. Das Gemisch wurde alsdann etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei der Reaktion bildete sich das Kaliumsalz des Oxims, das in Wasser löslich ist.

Der Kolbeninhalt wurde nun in kaltes Wasser gegossen und filtrirt, um ihn von dem sich etwa abgeschiedenen Aldehyd zu trennen.

Auf Zusatz von Essigsäure fiel das freie Oxim anfangs milchig, später in gelblich weissen Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte das Oxim in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 141° C. Es erwies sich als in Aether und Alkohol leicht in Wasser schwerer löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,3306 Substanz ergaben bei 766 mm. Druck 18° C. 20 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,83 %	N = 7,04 %

Phenylhydrazon des Phenoxyfurfuracroleïns

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,OC : CH\,.\,C_4\,H_3\,O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH : N\,.\,NH\,.\,C_6\,H_5 \end{array}$$

Die Darstellung ist dieselbe, wie die bei den bereits beschriebenen Phenylhydrazonen. Berechnete Mengen gleicher Moleküle Phenoxyfurfuracroleïn und Phenylhydrazin wurden in Alkohol gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirten aus der Lösung gelbe Blättchen, die sich aus Alkohol auf Zusatz von Wasser analysenrein abschieden. Diese behielten trotz mehrmaligen Umkrystallisirens ihre Form und Farbe bei.

Gegen den Sauerstoff der Luft zeigten sie sich sehr empfindlich, indem sie sich bräunten. Es musste daher die Verbindung schnell auf Tonplatten getrocknet und in ein gut schliessendes Gefäss gebracht werden.

Das Hydrazon schmilzt bei 134° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, fast unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1613 Subs.anz ergaben bei 766 mm Druck und 18° C. 13 ccm. Stickstoff

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,21 %	N = 9,38 %

Semicarbazon des Phenoxyfurfuracroleïns

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,OC:CH\,.\,C_4\,H_3 \\ \quad\;\;| \\ \quad\;\;OH:N\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{array}$$

Zur weiteren Charakteristik des Aldehyds stellte ich das Semicarbazon ebenfalls nach der allgemeinen Bildungsweise dar. Nachdem das Gemisch der Componenten mit einem Ueberschusse von essigsaurem Natrium erhitzt war, fiel beim starken Schütteln das Reaktionsprodukt teils in Form federartiger Krystalle, teils als körnige Masse aus. Abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde das Semicarbazon in schönen weissen, zu Büscheln geformten Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 196°.

Stickstoffbestimmung:

0,1602 Substanz ergaben bei 758 mm Druck und 18° C. 22 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,49 %	N = 15,81 %

α Phenoxylfurfuracrylsäure

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,O\,C:CH\,.\,C_4\,H_3\,O \\ \quad\quad\;| \\ \quad\quad\;COOH \end{array}$$

Phenoxylfurfuracroleïn wurde in wässeriger Lösung mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler einige Stunden behandelt, bis der Geruch an Aldehyd verschwunden war.

Die heisse Lösung versetzte ich mit Salzsäure und filtrirte sie. Das Filtrat trübte sich anfangs, bis schliesslich beim Erkalten ein

bräunlich-krystallinischer Niederschlag ausfiel, den ich in Aether aufnahm. Nach dem Verdunsten des Aethers, in einer Krystallisationsschale resultirte ein krystallisirter Körper, der jedoch sehr verunreinigt war. Um die Säure rein zu erhalten, löste ich sie in Natriumcarbonat und schüttelte die Lösung im Scheidetrichter mit Aether, von dem die Verunreinigungen aufgenommen wurden.

Auf Zusatz von Salzsäure zur abgelassenen wässerigen Flüssigkeit schied sich die Säure als ein dicker, weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelblich weisse Nadeln von dem Schmelzp. 178—179° C lieferte. Versuche die Verbindung rein weiss zu erhalten waren vergeblich.

Dieselbe Säure erhielt ich durch die Verseifung des später dargestellten Phenoxylfurfuracrylsäureaethylesters.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwerer löslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0.277 g. Substanz lieferten 0,6903. Kohlensäure und 0,1455 g. Wasser.

Berechnet;	Gefunden:
C = 67,82 %	C = 67.98 %
H = 5,65 %	H = 5,88 %

Natriumsalz der Phenoxylfurfuracrylsäure

$$C_6 H_5 OC : CH . C_4 H_3 O$$
$$| \qquad + \tfrac{1}{2} H_2 O.$$
$$COO\ Na$$

Dieses stellte ich dar, indem ich eine wässerige Lösung der Säure mit einer verdünnten Sodalösung genau neutralisirte. Die Flüssigkeit filtrirte ich und dampfte sie bis zur starken Concentration auf dem Wasserbade ein Beim langsamen Verdunsten krystallisirte das Natriumsalz in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Der Analyse nach krystallisirt es mit ½ Mol. Wasser.

0,498 g. des Salzes im Trockenschrank auf 115—120° erhitzt verloren 0.016 $H_2 O$.

0,302 g. Des Salzes gaben 0,0798 Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,81 %	H_2O = 8,58 %
Na = 3,45 %	Na = 3,32 %

Bleisalz der Phenoxylfurfuracrylsäure.

$$\left[\begin{array}{l} C_6H_5OC:CH.C_4H_3O \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad COO \end{array}\right]_2 Pb + 2\,H_2O.$$

erhielt ich, indem ich zuerst das Natriumsalz herstellte und dieses mit Bleiacetat versetzte. Das Bleisalz fiel als schwerer, weisser Niederschlag zu Boden. Das Salz wurde abfiltrirt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

In Alkohol und Aether ist es absolut unlöslich, nur schwer löslich in Wasser. Gegen den Sauerstoff der Luft ist es sehr empfindlich, da es sich nach kurzer Zeit schwärzt.

Das Bleisalz der Phenoxylfurfuracrylsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser. 0,332 g des Salzes im Trockenschrank auf 120° C. erhitzt, verloren 0,0163 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 5,14 %	H_2O = 4,92 %

Anilinsalz der Phenoxylfurfuracrylsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5OC:CH.C_4H_3O \\ \quad\quad\quad | \\ \quad COOH.NH_2C_6H_5 \end{array}$$

Phenoxyfurfuracrylsäure wurde in Benzol gelöst und mit frisch destillirtem Anilin versetzt. Schon nach kurzer Zeit setzten sich sternartige Krystalle in der Lösung ab. Auf Zusatz von Petrolaether fiel das Salz momentan als weisser krystallinischer Niederschlag aus Es liess sich aus Petrolaether umkrystallisirt, in feinen weissen Nadeln erhalten, die bei 134° C. schmolzen. Das Anilinsalz ist leicht zersetzbar. Schon beim Kochen mit Wasser zerfällt es in seine Componenten.

Stickstoffbestimmung:

0,1612 Substanz ergaben bei 768 mm. Druck und 22° C. 6,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,33 %	N = 4,40 %

Phenoxylfurfuracrylsäureaethylester.

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,O\,\underset{\displaystyle COOC_2\,H_5}{\underset{|}{C}} : CH\,.\,C_4\,H_3\,O \end{array}$$

Molekulare Mengen Phenoxylessigsraethylester und Furfurol wurden in einem, absolut trocknen Kolben zusammengebracht und dazu die molekulare Menge Natrium in Drahtform, hineingepresst Man bemerkte bald eine energische Reaktion, die auf Zusatz von wasserfreiem Aether noch viel heftiger wurde. Der Kolben wurde für etwa 12 Stunden mit dem Rückflusskühler in Verbindung gebracht Der Inhalt von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt, im Übrigem aber sich selbst überlassen. Während dieser Zeit war der Kolbeninhalt zu einem dicken Brei erstarrt und das Natrium bis auf die letzten Spuren in Lösung gegangen, so dass ich die Masse in Eisessig lösen und in Wasser ausgiessen konnte.

Die ganze Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Schicht im Scheidetrichter abgehoben und mit Natriumcarbonatlösung zur Neutralisirung der überschüssigen Essigsäure geschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dunkles Öl, das nach wiederholter Fraktion im Vacuum bei 16 mm. Druck und 196° C. als helle lichtbrechende Flüssigkeit überging. Trotz langen Stehens und starker Kühlung erstarrte dasselbe nicht. Das Öl, das sich durch die Analyse und Reaktionen als Phenoxyfurfuracrylsäureaethylester erwies, war ziemlich unbeständig, färbte sich nach kurzer Zeit dunkel und liess sich sehr leicht verseifen. Dies erreichte ich, indem ich den Ester mit einem kleinen Ueberschusse von alkoholischer Kalilauge einige Stunden stehen liess.

Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und zur Entfernung etwa ungelöster Teile filtrirt. In dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure aus und zwar als dicker käsiger Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die daraus resultirenden langen gelblichen Nadeln zeigten den Schmelzp. 178—179° C. und erwiesen sich, wie schon erwähnt, als identisch mit der Phenoxylfurfuracrylsäure, die durch Oxydation des Acroleïns erhalten worden war. Die Ausbeute des Esters betrug 40%, die der Säure daraus 75% der Theorie. Ich war so in der Lage grössere Mengen der Säure darzustellen, wie ich sie zu den nächsfolgenden Versuchen zwecks Darstellung des Phenoxylfurfuraethylens bedurfte. Die Entstehung des Esthers aus dem Furfurol und Phenoxylessigsraethylester geht in folgender Weise vor sich:

$$\begin{array}{l} C_6H_5O \,.\, C\boxed{H_2 \,.\, + \,O}CH \,.\, C_4H_3O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad = H_2O + \\ \quad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad C_6H_5OC : CH \,.\, C_4H_3O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

Kohlenwasserstoffbestimmung

0,312 g Substanz lieferten 0,7956 g. CO_2 0,1575 g. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,77 %	C = 69,56 %
H = 5,42 %	H = 5,65 %

Phenoxylfurfuraethylen.

$C_6H_5O \,.\, CH : CH \,.\, C_4H_3O$

Es war anzunehmen, dass ich durch Kohlensäureabspaltung der Phenoxylfurfuracrylsäure eine Verbindung erhalten könnte, die der Entstehung des Styrols aus der Zimmtsäure analog ist.

Ich erhitzte die Säure in einem Fraktionskölbchen recht vorsichtig und destillirte sie langsam über. Dabei entstand ein Destillationsprodukt, das zum Theil in Nadeln crystallisirte, zum Theil ein

aromatisch riechendes Oel blieb. Das bei dieser Operation thatsächlich eine CO_2-Abspaltung stattfand, konnte man durch Barytwasser nachweisen. Die Krystalle erwiesen sich als unzersetzte Phenoxylfurfuracrylsäure und lösten sich in Natriumcarbonat. Geringe Mengen Phenols, die sich jedesmal abspalteten, wurden durch Natronlauge gebunden, während das ungelöst gebliebene Oel mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieb ein Oel, das nach mehrmaliger fraktionirten Destillation im Vacuum unter einem Drucke von 9 mm. bei 134—136° C. als helle Flüssigkeit überging.

Das Oel besass einen angenehmen aromatischen Geruch und zeigte das Verhalten ungesättigter Verbindungen, indem es Kaliumpermanganatlösung und Bromwasser leicht entfärbte.

Die Verbindung schien ebenso unbeständig, wie der Ester zu sein, da sie sich ebenfalls nach kurzer Zeit dunkel färbte. Die Analyse ergab einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}\,H_{10}\,O_2$, dem obige Formel zukommt und dessen Entstehung folgende Gleichung veranschaulichen möge:

$$C_6H_5OC : CH\,.\,C_4\,H_3\,O = C_6\,H_5\,O\,.\,CH : CH\,.\,C_4\,H_3\,O + CO_2$$
$$|COO|H$$

Die Ausbeute dieser Verbindung betrug 10% der Theorie. Das Nitrosochlorid des Aethylens, durch die Einwirkung von Aethynitrit und Acetylchlorid zu gewinnen war erfoglos, jedoch liess sich das Dibromid erhalten.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,196 g lieferten 0,554 g Kohlensäure 0,096 H_2 O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,42 %	C = 77,11 %
H = 5,38 %	H = 5,49 %

Dibromid des Phenoxylfurfuraethylens.

$C_6\,H_5\,O\,CH\,Br - CH\,Br - C_4\,H_3\,O$

3 g. Phenoxylfurfuraethylen suspendirte ich in 200 g Wasser und schüttelte die Flüssigkeit, unter portionsweisem Zusatz von Bromwasser so lange, bis keine Entfärbung des letzteren mehr stattfand.

Es trat eine starke milchige Trübung ein, bis schliesslich ein weisser flokiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltrirt mit Wasser mehrmals gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus das Dibromid sich in feinen seidenglänzenden Nadeln abschied, die bei 85° C schmolzen.

Brombestimmung:

0,134 g Subtanz lieferten nach der Methode von Carius mit conc. HNO_3 und $AgNO_3$ im zugeschmolzenenen Rohre 0,147 g Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 46,25 %	Br = 46,66 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Grossherzoglich Meklenburgischen Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, sowohl dem Direktor des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, wie insbesondere dem Herrn Professor Dr. R. Stoermer für die freundliche Überlassung des Themas und das dem Fortgange der Arbeit jeder Zeit gewidmete grosse Interesse meinen ergebensten Dank abzustatten.